

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-286471

(43)Date of publication of application : 13.10.2000

(51)Int.Cl.

H01L 35/34

H01L 35/16

(21)Application number : 11-094423

(71)Applicant : YAMAHA CORP

(22)Date of filing : 31.03.1999

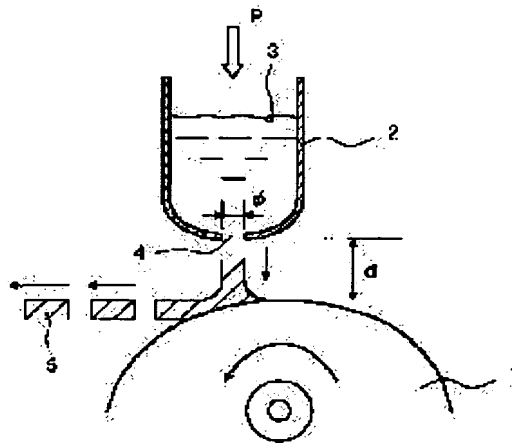
(72)Inventor : HORIO YUUMA  
YAMASHITA HIROYUKI  
HOSHI TOSHIHARU

## (54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC MATERIAL

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing thermoelectric material by which quenched foil powder containing crystals having a high orientation can be formed.

**SOLUTION:** In a thermoelectric material manufacturing method, a thermoelectric material is manufactured, in such a way that quenched foil 5 is first manufactured by a liquid quenching method with which the foil 5 is manufactured, by injecting a molten raw material 3 from a molten-liquid injecting nozzle 2 upon a cooling roll 1, and after the foil 5 is pulverized as is, the pulverized product is compression-molded. The raw material contains at least one kind of element selected from among a group composed of Bi and Sb and at least one kind of element selected from among a group composed of Te and Se. An injecting temperature TL of the molten raw material 3 and the rotating speed of the cooling roll 1 are respectively set with conditions at 600-1,100° C and 2-80 m/sec, and the temperature TL falls between  $(20R+46,760)/78$  and  $(100R+77,800)/78$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3478162

[Date of registration] 03.10.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-286471  
(P2000-286471A)

(43)公開日 平成12年10月13日(2000. 10. 13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 35/34  
35/16

識別記号

F I

H 0 1 L 35/34  
35/16

テマコード\*(参考)

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平11-94423

(22)出願日 平成11年3月31日(1999. 3. 31)

(71)出願人 000004075

ヤマハ株式会社  
静岡県浜松市中沢町10番1号

(72)発明者 堀尾 裕磨

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

(72)発明者 山下 博之

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

(72)発明者 星 俊治

静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式  
会社内

(74)代理人 100090158

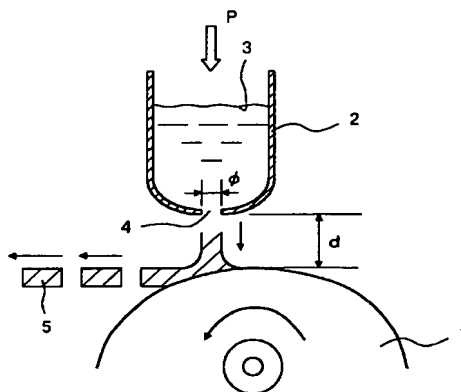
弁理士 藤巻 正憲

(54)【発明の名称】 熱電材料の製造方法

(57)【要約】

【課題】 結晶の配向性が良い、急冷箔粉末を形成することができる熱電材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 原料を溶融し、原料を溶湯射出ノズル2から冷却ロール1に溶湯3射出する液体急冷方法により急冷箔5を作製し、この急冷箔5をそのまま又は粉碎した後、固化成形して熱電材料を作製する熱電材料の製造方法において、原料はB i 及びS b からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、T e 及びS e からなる群から選択された少なくとも1種の元素と、を含有する組成を有し、溶湯3射出の溶湯射出温度をT L とし、冷却ロール1の回転速度をR とするとき、T L は600乃至1100℃であり、R は2乃至80m/秒であり、T L は $(20R + 46760) / 78$ 乃至 $(100R + 77800) / 78$ である条件で急冷箔5を製造する工程を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料を溶融し、前記原料を溶湯射出ノズルから冷却ロールに溶湯射出する液体急冷方法により急冷箔を作製し、この急冷箔をそのまま又は粉碎した後、固化成形して熱電材料を作製する熱電材料の製造方法において、  
前記原料は Bi 及び Sb からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素と、Te 及び Se からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素と、を含有する組成を有し、前記溶湯射出の溶湯射出温度を TL とし、前記冷却ロールの回転速度を R とするとき、前記 TL は 600 乃至 1100℃ であり、前記 R は 2 乃至 80m/秒であり、前記 TL は  $(20R + 46760) / 78$  乃至  $(100R + 77800) / 78$  である条件で急冷箔を製造する工程を有することを特徴とする熱電材料の製造方法。

【請求項 2】 前記原料は更に I、Cl、Hg、Br、Ag 及び Cu からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 3】 前記冷却ロールの表面温度を TR とするとき、前記 TR は 5 乃至 80℃ であり、前記 TR は  $(TL - 100) / 100$  乃至  $(TL + 2900) / 50$  である条件で急冷箔を製造する工程を有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 4】 前記溶湯射出ノズルと前記冷却ロールとの間隔を d とするとき、前記 d は 0.3 乃至 20mm であり、前記 R は  $(8d + 37) / 19.7$  乃至  $(30d + 976) / 19.7$  である条件で急冷箔を製造する工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 5】 前記溶湯射出の圧力を P とするとき、前記 P は 0.1 乃至 7 kgf/cm<sup>2</sup> であり、前記 R は  $(P + 4.5) / 2.3$  乃至  $(25P + 377) / 6.9$  である条件で急冷箔を製造する工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 6】 前記溶湯射出ノズルの口径を φ とするとき、前記 φ は 0.1 乃至 10mm であり、前記 P は  $(-0.4φ + 4.99) / 9.9$  乃至  $(-2φ + 69.5) / 9.9$  である条件で急冷箔を製造する工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 7】 前記急冷箔を製造する工程の後工程として、前記急冷箔を還元ガス雰囲気中で熱処理し、固化成形する工程を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱電材料の製造方

法に関し、特に、結晶の配向性が良い、急冷箔粉末等を形成することができる熱電材料の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、熱電材料の製造方法としては、一方向凝固させた材料を粉碎して固化成形する方法が知られている。図 7 (a) 乃至 (d) は従来の熱電材料の製造方法を示す模式図である。

【0003】 先ず、図 7 (a) に示すように、原料 101 を石英管 100 に入れた後、石英管 100 を溶断して封入する。次に、図 7 (b) に示すように、石英管 100 を管状炉 102 に入れて溶解し管状炉 102 を揺動して攪拌する。次に、図 7 (c) に示すように、管状炉 102 内に温度勾配をつけ、結晶方位を配向させながら凝固させて凝固材 103 を形成する。次に、図 7 (d) に示すように、凝固材 103 を粉碎しホットプレス等により固化成形し、固化成形材を作製する。このとき、圧力の作用方向と垂直方向に低抵抗の結晶方向が成長するため、この方向に電流を流すように電極を取りつけてモジュールを作製している。また、凝固材 103 をそのままモジュールに使用している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述の従来の熱電材料の製造方法では、例えば、凝固材 103 では製造された熱電材料の結晶粒径が数 mm 以上になり、へき開性があるため脆くなるという問題点がある。また、熱伝導率が高い。熱電材料の性能指数を Z、熱起電力を α、熱伝導率を κ、比抵抗を ρ とするとき、下記数式 1 のように示される。

## 【0005】

【数 1】  $Z = \alpha^2 / (\kappa \times \rho)$

【0006】 数式 1 で示されるように熱伝導率が高いと性能の向上に限界がある。

【0007】 また、図 7 の (d) で得られる固形成形材では粉碎された粉末の大きさが結晶粒径であるため、κ を低下させるために結晶粒を微細化しても限界がある。また、粉碎時の粉末の表面酸化又は不純物の混入のために比抵抗の増大を招いて、数式 1 に示されるように性能指数が低下し、性能が劣化するという問題点がある。

【0008】 本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、結晶の配向性が良い、急冷箔粉末を形成することができる熱電材料の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る熱電材料の製造方法は、原料を溶融し、前記原料を溶湯射出ノズルから冷却ロールに溶湯射出する液体急冷方法により急冷箔を作製し、この急冷箔をそのまま又は粉碎した後、固化成形して熱電材料を作製する熱電材料の製造方法において、前記原料は Bi 及び Sb からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素と、Te 及び Se からなる群か

ら選択された少なくとも1種の元素と、を含有する組成を有し、前記溶湯射出の溶湯射出温度をTLとし、前記冷却ロールの回転速度をRとすると、前記TLは600乃至1100℃であり、前記Rは2乃至80m/秒であり、前記TLは $(20R + 46760) / 78$ 乃至 $(100R + 77800) / 78$ である条件で急冷箔を製造する工程を有することを特徴とする。

【0010】この場合、前記原料は更にI、Cl、Hg、Br、Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有させて、キャリア密度の制御が可能である。

【0011】本発明においては、前記冷却ロールの表面温度をTRとすると、前記TRは5乃至80℃であり、前記TRは $(TL - 100) / 100$ 乃至 $(TL + 2900) / 50$ である条件で急冷箔を製造する工程を有することが好ましい。

【0012】また、前記溶湯射出ノズルと前記冷却ロールとの間隔をdとすると、前記dは0.3乃至20mmであり、前記Rは $(8d + 37) / 19.7$ 乃至 $(30d + 976) / 19.7$ である条件で急冷箔を製造する工程を有することが好ましい。

【0013】更に、前記溶湯射出の圧力をPとすると、前記Pは0.1乃至7kgf/cm<sup>2</sup>であり、前記Rは $(P + 4.5) / 2.3$ 乃至 $(25P + 377) / 6.9$ である条件で急冷箔を製造する工程を有することが好ましい。

【0014】更にまた、前記溶湯射出ノズルの口径をφとすると、前記φは0.1乃至10mmであり、前記Pは $(-0.4φ + 4.99) / 9.9$ 乃至 $(-2φ + 69.5) / 9.9$ である条件で急冷箔を製造する工程を有することが好ましい。

【0015】また、前記急冷箔を製造する工程の後工程として、前記急冷箔を還元ガス雰囲気中で熱処理し、固化成形する工程を有することが好ましい。

【0016】本発明においては、溶湯射出の溶湯射出温度をTLとし、冷却ロールの回転速度をRとすると、TLは600乃至1100℃であり、Rは2乃至80m/秒であり、TLは $(20R + 46760) / 78$ 乃至 $(100R + 77800) / 78$ である条件で急冷箔を製造することにより、低抵抗に配向された結晶を有する急冷箔を製造することができる。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例に係る熱電材料の製造方法について添付の図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明の実施例に係る熱電材料の製造装置を示す模式図である。

【0018】本実施例では、冷却ロール1と溶融した原料を冷却ロール1表面に射出させるノズル2が間隔をdあけて配置されている。このノズル2には溶融した溶湯3が充填され、溶湯3を射出する口径φの開口部4が形

成されている。また、溶湯3を射出するための溶湯射出圧力Pを作用させる圧力発生手段（図示せず）に接続されている。

【0019】この冷却ロール1を周速度をRで回転させ、冷却ロール1の中心に向けてノズル2から溶湯3を射出し、冷却ロール1により冷却されて急冷箔5が形成される。この作製された急冷箔5を還元ガス雰囲気中で熱処理し、固化成形して熱電材料が形成される。なお、冷却ロール1の材質としては銅、銅合金、鉄、鋼又はチタン合金等を使用することができる。

【0020】次に、本発明の熱電材料の製造方法の数値限定理由について説明する。

【0021】溶湯射出温度：600乃至1100℃  
溶湯射出温度が600℃未満では、材料が十分に溶解できないか又は溶湯の粘性が高くて射出できない。一方、溶湯射出温度が1100℃を超えると、蒸気圧の高いTe及びSeが蒸発して組成が変わってしまい熱電材料の性能が高性能を得ることができない。従って、溶湯射出温度は600乃至1100℃とする。

【0022】冷却ロールの回転速度：2乃至80m/秒  
冷却ロールの回転速度が2m/秒未満では急冷速度が十分に得ることができず低抵抗方位に配向した超急冷箔を得ることができない。一方、冷却ロールの回転速度が80m/秒を超えると、冷却ロールと溶湯との濡れ性が悪化し、箔が粉末状になるため、急冷速度を十分に得ることができず、低抵抗方位に配向した超急冷箔が得られないと共に、箔の形状が一定化せず、安定した性能を得ることができない。従って、冷却ロールの回転速度は2乃至80m/秒とする。

【0023】溶湯射出温度： $(20R + 46760) / 78$ 乃至 $(100R + 77800) / 78$

図2は縦軸に溶湯射出温度、横軸に冷却ロールの回転速度をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。図2に示すように、下記数式2及び3に示す直線により表すことができる。

【0024】

【数2】 $78TL = 20R + 46760$

【0025】

【数3】 $78TL = 100R + 77800$

【0026】溶湯射出温度が $(20R + 46760) / 78$ の値未満では溶湯の粘性が高すぎて冷却ロールで十分に急冷されず急冷速度が十分に得ることができない。このため、低抵抗方位に配向した超急冷箔を得ることができない。一方、溶湯射出温度が $(100R + 77800) / 78$ を超えると、冷却ロールと溶湯との濡れ性が悪化すると共に、箔が粉末状になるため急冷速度を十分に得ることができず、低抵抗方位に配向した超急冷箔を得ることができない。従って、溶湯射出温度： $(20R + 46760) / 78$ 乃至 $(100R + 77800) / 78$ とする。

## 【0027】冷却ロールの表面温度：5乃至80℃

冷却ロールの表面温度が5℃未満では、急冷時に溶湯に歪が過度に生じ、結晶性が崩れるため、低抵抗の方位に配向性を揃えることができず、抵抗が高くなり、性能指数が低下し、高性能の熱電材料を得ることができない。一方、冷却ロールの表面温度が80℃を超えると、溶湯と冷却ロールとの濡れ性が悪化し、低抵抗の配向性を得ることが難しくなり、高性能の熱電材料を得ることができない。従って、冷却ロールの表面温度は5乃至80℃とすることが好ましい。

【0028】冷却ロールの表面温度： $(TL-100)/100$ 乃至 $(TL+2900)/50$ 

図3は縦軸に冷却ロールの表面温度、横軸に溶湯射出温度をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。図3に示すように、下記数式4及び5に示す直線により表すことができる。

## 【0029】

$$\text{【数4】 } 100TR = TL - 100$$

## 【0030】

$$\text{【数5】 } 50TR = TL + 2900$$

【0031】冷却ロールの表面温度が $(TL-100)/100$ 未満では、急冷時に溶湯に歪が過度に生じ、結晶性が崩れるため、低抵抗の方位に配向性を揃えることができず、抵抗が高くなり、性能指数が低下し、高性能の熱電材料を得ることができない。一方、冷却ロールの表面温度が $(TL+2900)/50$ を超えると、溶湯と冷却ロールとの濡れ性が悪化し、低抵抗の配向性を得ることが難しくなり、高性能の熱電材料を得ることができない。従って、冷却ロールの表面温度は $(TL-100)/100$ 乃至 $(TL+2900)/50$ とすることが好ましい。

【0032】溶湯射出ノズルと冷却ロールとの間隔： $0.3$ 乃至 $20\text{mm}$ 

溶湯射出ノズルと冷却ロールとの間隔が $0.3\text{mm}$ 未満では、冷却ロール上の溶湯にノズルが埋没する射出形態となり、均質な急冷箔を得ることができない。一方、溶湯射出ノズルと冷却ロールとの間隔が $20\text{mm}$ を超えると、溶湯がロールに接触するまでの時間が長くなり、冷却速度が遅くなるため、結晶の配向性が乱れ高性能の熱電材料を得ることができない。従って、溶湯射出ノズルと冷却ロールとの間隔は $0.3$ 乃至 $20\text{mm}$ とすることが好ましい。

【0033】冷却ロールの回転速度： $(8d+37)/19.7$ 乃至 $(30d+976)/19.7$ 

図4は縦軸に冷却ロールの回転速度、横軸に溶湯射出ノズルと冷却ロールとの間隔をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。図4に示すように、下記数式6及び7に示す直線により表すことができる。

## 【0034】

$$\text{【数6】 } 19.7R = 8d + 37$$

## 【0035】

$$\text{【数7】 } 19.7R = 30d + 976$$

【0036】冷却ロールの回転速度が $(8d+37)/19.7$ 未満では、急冷速度が十分に得ることができず、低抵抗方位に配向した超急冷箔を得ることができない。冷却ロールの回転速度が $(30d+976)/19.7$ を超えると、溶湯と冷却ロールとの濡れ性が悪化すると共に、箔が粉末状になるため、急冷速度が十分に得ることができない。このため、低抵抗方位に配向した超急冷箔を得ることができないと共に、箔の形状が一定化せず、安定した性能を得ることができない。従って、冷却ロールの回転速度は $(8d+37)/19.7$ 乃至 $(30d+976)/19.7$ とすることが好ましい。

【0037】溶湯射出圧力： $0.1$ 乃至 $7\text{kgf/cm}^2$ 

溶湯射出圧力が $0.1\text{kgf/cm}^2$ 未満では、圧力が不足して溶湯を射出することができない。一方、溶湯射出圧力が $7\text{kgf/cm}^2$ を超えると、溶湯量、即ち、溶湯の熱容量が大きくなりすぎて急冷速度が低下し、配向性のよい箔を得ることができず、高性能の熱電材料を得ることができない。従って、溶湯射出圧力は $0.1$ 乃至 $7\text{kgf/cm}^2$ とすることが好ましい。

【0038】冷却ロールの回転速度： $(P+4.5)/2.3$ 乃至 $(25P+377)/6.9$ 

図5は縦軸に冷却ロールの回転速度、横軸に溶湯射出圧力をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。図5に示すように、下記数式8及び9に示す直線により表すことができる。

## 【0039】

$$\text{【数8】 } 2.3R = P + 4.5$$

## 【0040】

$$\text{【数9】 } 6.9R = 25P + 377$$

【0041】冷却ロールの回転速度が $(P+4.5)/2.3$ 未満では、冷却速度が低下し、必要な冷却速度を得ることができない。このため、配向性の良い箔を得ることができず、高性能の熱電材料を得ることができない。一方、冷却ロールの回転速度が $(25P+377)/6.9$ を超えると、急冷箔が薄くなりすぎ粉末状になり箔の形状が一定化せず、配向性も崩れるため安定した熱電材料を得ることができない。従って、冷却ロールの回転速度は $(P+4.5)/2.3$ 乃至 $(25P+377)/6.9$ とすることが好ましい。

【0042】溶湯射出ノズルの口径： $0.1$ 乃至 $10\text{mm}$ 

溶湯射出ノズルの口径が $0.1\text{mm}$ 未満では口径が小さすぎて溶湯を射出することができない。一方、溶湯射出ノズルの口径が $10\text{mm}$ を超えると、射出される溶湯の熱容量が大きすぎて急冷が効かず、低抵抗方位に揃った箔を形成することができない。このため、高性能の熱電材料を形成することができない。従って、溶湯射出ノズ

ルの口径は0.1乃至10mmとすることが好ましい。

【0043】溶湯射出圧力： $(-0.4\phi + 4.99) / 9.9$ 乃至 $(-2\phi + 69.5) / 9.9$

図6は縦軸に溶湯射出圧力、横軸にノズルの口径をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。図6に示すように、下記数式10及び11に示す直線により表すことができる。

【0044】

【数10】 $9.9R = -0.4\phi + 4.99$

【0045】

【数11】 $9.9R = -2\phi + 69.5$

【0046】溶湯射出圧力は $(-0.4\phi + 4.99) / 9.9$ 未満では溶湯の粘性及び溶湯とノズルとの間の摩擦力のため、射出することができない。一方、溶湯射出圧力が $(-2\phi + 69.5) / 9.9$ を超えると、射出される溶湯の量が多すぎて急冷が効かず、低抵抗方位に配向の揃った箔を形成することができない。このため、高性能の熱電材料を得ることができない。従って、溶湯射出圧力は $(-0.4\phi + 4.99) / 9.9$ 乃至 $(-2\phi + 69.5) / 9.9$ とすることが好ましい。

【0047】

【実施例】以下、本発明の範囲に入る熱電材料の製造方法の実施例について、その特性を比較例と比較して具体的に説明する。

【0048】第1実施例

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + 2$ 重量%Te及び $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.15$ 重量%Sbの原料を使用し、溶湯射出温度及び冷却ロールの回転速度を表1に示す条件で急冷箔を作製し、この急冷箔を使用して熱電材料を作製した。この得られた熱電材料の熱起電力、熱伝導率及び比抵抗を測定し、性能指数Zを上記数式1により算出した。これらの結果を表1に示す。

【0049】なお、表1の実施例No.1乃至3及び比較例No.46乃至48は $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + 2$ 重量%Teの組成の熱電材料である。表1の実施例No.4乃至6及び比較例No.50乃至56は $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + 0.15$ 重量%Sbの組成の熱電材料である。

【0050】

【表1】

	No.	製造条件		熱起電力 ( $\mu\text{V/K}$ )	比抵抗 ( $\times 10^6 \Omega\text{m}$ )	熱伝導率 ( $\text{W/mK}$ )	性能指数 ( $\times 10^{-3} 1/\text{K}$ )
		溶湯射出 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	回転速度 ( $\text{m/秒}$ )				
実施例	1	720	2	191	0.75	1.15	4.23
	2	750	40	225	1.2	0.98	4.3
	3	1000	60	216	1.08	1.01	4.28
	4	680	10	-188	0.71	1.18	4.22
	5	950	30	-200	0.88	1.05	4.33
	6	1100	80	-235	1.38	0.95	4.21
	7	610	3	-198	0.87	1.06	4.25
比較例	46	720	1	189	0.87	1.11	3.7
	47	750	90	225	1.24	1.1	3.71
	48	1100	60	216	1.16	1.12	3.59
	49	660	60	198	0.93	1.18	3.61
	50	660	80	-177	0.68	1.23	3.75
	51	700	1.5	-200	1.11	1.01	3.57
	52	1050	40	-179	0.75	1.22	3.5
	53	850	85	-220	1.33	0.99	3.68
	54	655	1	-198	1.01	1.1	3.53
	55	590	—	—	—	—	—
	56	1200	35	-230	1.64	1.01	3.19

【0051】上記表1に示すように、本発明の範囲に入る実施例No.1乃至6は比抵抗値が低いため、性能指数が $4.21 \times 10^{-3} 1/\text{K}$ を超える高い値となった。

【0052】一方、比較例No.46乃至56は良好な性能指数を得ることができなかった。比較例No.46は冷却ロールの回転速度が本発明の範囲未満であるため、低

抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0053】比較例No.47は冷却ロールの回転速度が本発明の範囲を超えているため、低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0054】比較例No.48は溶湯射出温度の値が(100R+77800)/78の値よりも大きいため、低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0055】比較例No.49は溶湯射出温度の値が(20R+46760)/78の値よりも小さいため、低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0056】比較例No.50は溶湯射出温度の値が(20R+46760)/78の値よりも小さいため、低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0057】比較例No.51は溶湯射出温度の値が(20R+46760)/78の値よりも小さいため、低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0058】比較例No.52は溶湯射出温度の値が(100R+77800)/78の値よりも大きいため、低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指

数が低くなった。

【0059】比較例No.53は冷却ロールの回転速度が本発明の範囲を超えているため、低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0060】比較例No.54は冷却ロールの回転速度が本発明の範囲未満であるため、急冷速度を十分に得ることができず、性能指数が低くなった。

【0061】比較例No.55は溶湯射出温度が本発明の範囲未満であるため、溶湯を射出することができなかつた。

【0062】比較例No.56は溶湯射出温度が本発明の範囲を超えているため、組成が変化してしまい低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

#### 【0063】第2実施例

B<sub>10.4</sub>Sb<sub>0.1</sub>Te<sub>3</sub>+4重量%Teの原料を使用し、冷却用のロール表面温度及び溶湯射出温度を表2に示す条件で急冷箔を作製し、この急冷箔を使用して熱電材料を作製した。この得られた熱電材料の熱起電力、熱伝導率及び比抵抗を測定し、性能指数Zを上記数式1により算出した。これらの結果を表2に示す。

#### 【0064】

【表2】

	No.	製造条件		熱起電力 ( $\mu\text{V/K}$ )	比抵抗 ( $\times 10^{-6}\Omega\text{m}$ )	熱伝導率 ( $\text{W/mK}$ )	性能指数 ( $\times 10^{-3}1/\text{K}$ )
		ロール表面 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	溶湯射出 温度( $^{\circ}\text{C}$ )				
実 施 例	8	60	700	195	0.75	1.18	4.3
	9	30	850	201	0.9	1.05	4.28
	10	5	650	208	1	1.01	4.28
	11	10	1100	215	1.09	0.98	4.33
	12	7	650	203	0.97	0.99	4.29
	13	80	1100	201	0.91	1.03	4.31
	14	7	800	198	0.84	1.08	4.3
	15	73	800	199	0.87	1.06	4.29
	16	8	620	207	0.99	1.00	4.33
	17	83	750	201	0.93	1.03	4.22
比 較 例	57	50	1200	201	1.06	1.03	3.7
	58	4	800	203	1.01	1.02	4.00
	59	4	650	215	1.24	0.95	3.92
	60	75	800	205	1.11	0.96	3.94
	61	80	700	208	1.12	0.98	3.94
	62	—	590	—	—	—	—

【0065】上記表2に示すように、本発明の範囲に入る実施例No.8乃至17は比抵抗値が低いため、性能指

数が $4.22 \times 10^{-3} 1/\text{K}$ を超える高い値となった。

【0066】一方、比較例No.57乃至62は良好な性

能指数を得ることができなかった。比較例No. 57は溶湯射出温度が本発明の範囲を超えているため、組成が変化してしまい低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0067】比較例No. 58は請求項1は満足するもののロール表面温度の値が $(TL-100)/100$ の値よりも小さいため、急冷時に歪が過度に入り結晶性が崩れ、低抵抗の方位に配向を揃えることができないため、性能指数が若干低かった。

【0068】比較例No. 59は請求項1は満足するもののロール表面温度の値が $(TL-100)/100$ の値よりも小さいため、急冷時に歪が過度に入り結晶性が崩れ、低抵抗の方位に配向を揃えることができないため、性能指数が若干低かった。

【0069】比較例No. 60は請求項1は満足するもののロール表面温度の値が $(TL+2900)/50$ の値よりも大きいため、溶湯と冷却ロールとの濡れ性が悪化し、低抵抗の方位に配向を揃えることができないため、

性能指数が若干低かった。

【0070】比較例No. 61は請求項1は満足するもののロール表面温度の値が $(TL+2900)/50$ の値よりも大きいため、溶湯と冷却ロールとの濡れ性が悪化し、低抵抗の方位に配向を揃えることができないため、性能指数が若干低かった。

【0071】比較例No. 62は溶湯射出温度が本発明の範囲未満であるため、溶湯を射出することができなかった。

### 【0072】第3実施例

Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>2.95</sub>Se<sub>0.05</sub>+5重量%Teの原料を使用し、冷却用のロールの回転速度及びノズル口径を表3に示す条件で急冷箔を作製し、この急冷箔を使用して熱電材料を作製した。この得られた熱電材料の熱起電力、熱伝導率及び比抵抗を測定し、性能指数Zを上記数式1により算出した。これらの結果を表3に示す。

【0073】

【表3】

	No.	製造条件		熱起電力 ( $\mu V/K$ )	比抵抗 ( $\times 10^6 \Omega m$ )	熱伝導率 (W/mK)	性能指数 ( $\times 10^{-3} 1/K$ )
		回転速度 (m/秒)	ノズル口径 (mm)				
実 施 例	18	2	0.3	195	0.89	1.12	4.22
	19	10	0.5	201	0.84	1.15	4.27
	20	35	1	208	0.79	1.18	4.25
	21	57	5	215	1.01	1.01	4.32
	22	6	10	203	0.87	1.05	4.29
	23	30	15	201	0.78	1.1	4.21
	24	40	20	198	0.91	1.03	4.27
比 較 例	63	40	0.2	201	0.91	1.12	3.96
	64	10	20.2	205	0.99	1.08	3.93
	65	60	0.5	198	0.83	1.21	3.90
	66	5	10	201	0.95	1.08	3.94
	67	65	10	208	1.05	1.04	3.96
	68	1	0.4	202	1.10	1.02	3.64
	69	90	0.5	207	1.15	1.01	3.69

【0074】上記表3に示すように、本発明の請求項4の範囲に入る実施例No. 18乃至24は比抵抗値が低いため、性能指数が $4.21 \times 10^{-3} 1/K$ を超える高い値となった。

【0075】一方、比較例No. 63乃至69良好な性能指数を得ることができなかった。比較例No. 63は請求項1は満足するもののノズル口径が本発明の範囲未満であるため、均質な急冷箔を得ることができない。このため、性能指数が低かった。

【0076】比較例No. 64は請求項1は満足するもの

のノズル口径が本発明の範囲を超えるため、溶湯の熱容量が大きく急冷箔を得ることができない。このため、性能指数が低かった。

【0077】比較例No. 65は請求項1は満足するもののロール回転速度の値が $(30d+976)/19.7$ の値よりも大きいため、原料と冷却ロールとの濡れ性が悪化すると共に、箔が粉末状になる。このため、結晶の配向が乱れ、性能指数が低かった。

【0078】比較例No. 66は請求項1は満足するもののロール回転速度の値が $(8d+37)/19.7$ の値



よりも小さいため、急冷速度が十分に得ることができない。このため、性能指数が低かった。

【0079】比較例No.67は請求項1は満足するもののロール回転速度の値が $(30d+976)/19.7$ の値よりも大きいため、原料と冷却ロールとの濡れ性が悪化すると共に、箔が粉末状になる。このため、結晶の配向が乱れ、性能指数が低かった。

【0080】比較例No.68は冷却ロールの回転速度が本発明の範囲未満であるため、急冷速度を十分に得ることができず、性能指数が低くなった。

【0081】比較例No.69は冷却ロールの回転速度が本発明の範囲を超えているため、低抵抗方位に配向した

急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

#### 【0082】第4実施例

$\text{Bi}_{1.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Te}_{3.65}\text{Se}_{0.35} + 0.15$ 重量% $\text{HgBr}_2$ の原料を使用し、冷却用のロールの回転速度及び溶湯射出圧力を表4に示す条件で急冷箔を作製し、この急冷箔を使用して熱電材料を作製した。この得られた熱電材料の熱起電力、熱伝導率及び比抵抗を測定し、性能指数Zを上記数式1により算出した。これらの結果を表4に示す。

#### 【0083】

#### 【表4】

	No.	製造条件		熱起電力 ( $\mu\text{V/K}$ )	比抵抗 ( $\times 10^{-6}\Omega\text{m}$ )	熱伝導率 ( $\text{W/mK}$ )	性能指数 ( $\times 10^{-3}1/\text{K}$ )
		回転速度 (m/秒)	溶湯射出圧力 ( $\text{kgf/mm}^2$ )				
実施例	25	2	0.3	-195	0.87	1.03	4.24
	26	5	0.5	-202	0.93	1.02	4.3
	27	40	1	-228	1.3	0.95	4.21
	28	60	5	-210	1.06	0.99	4.2
	29	5	7	-205	0.96	1.01	4.33
	30	80	7	-215	1.1	0.98	4.29
	31	3	1	-208	1.06	0.99	4.21
	32	58	1	-203	1	1.01	4.21
	33	30	3	-208	0.87	1.01	4.33
	34	40	5	-211	1.06	0.98	4.29
比較例	70	40	0.05	—	—	—	—
	71	40	7.1	198	0.82	1.21	3.95
	72	2	1.0	201	0.95	1.08	3.94
	73	59	1.0	208	1.05	1.04	3.96
	74	95	1.2	203	1.17	0.99	3.56
	75	1	1.5	199	0.98	1.19	3.40

【0084】上記表4に示すように、本発明の請求項5の範囲に入る実施例No.25乃至34は比抵抗値が低い

ため、性能指数が $4.21 \times 10^{-3} 1/\text{K}$ を超える高い値となった。特に、実施例No.33及び34は比抵抗値が低いために起電力が同じ値のものに比べて高い性能指数を得ることができる。

【0085】一方、比較例No.70乃至75は良好な性能指数を得ることができなかった。比較例No.70は溶湯射出圧力が本発明の範囲未満であるため、溶湯を射出することができなかった。

【0086】比較例No.71は請求項1は満足するものの溶湯射出圧力が本発明の範囲を超えているため、溶湯量即ち、溶湯の熱容量が大きくなりすぎて急冷速度が低下し、配向性の良い箔を得ることができない。このた

め、性能指数が低かった。

【0087】比較例No.72は請求項1は満足するもののロール回転速度の値が $(P+4.5)/2.3$ の値よりも小さいため、原料の冷却速度が低下し、必要な冷却速度を得ることができない。このため、性能指数が低かった。

【0088】比較例No.73は請求項1は満足するもののロール回転速度の値が $(25P+377)/6.9$ の値よりも大きいため、急冷箔が薄くなりすぎ粉末状になり、箔の形状が一定化せず配向性も崩れる。このため、性能指数が低かった。

【0089】比較例No.74は冷却ロールの回転速度が本発明の範囲を超えているため、低抵抗方位に配向した急冷箔を得ることができず、性能指数が低くなった。

【0090】比較例No.75は冷却ロールの回転速度が本発明の範囲未満であるため、急冷速度を十分に得ることができず、性能指数が低くなった。

【0091】第5実施例

Bi<sub>1.9</sub>Sb<sub>0.1</sub>Te<sub>3.75</sub>Se<sub>0.25</sub>+0.06重量%Ag  
1の原料を使用し、ノズルの口径及び溶湯射出圧力を表

5に示す条件で急冷箔を作製し、この急冷箔を使用して熱電材料を作製した。この得られた熱電材料の熱起電力、熱伝導率及び比抵抗を測定し、性能指数Zを上記数式1により算出した。これらの結果を表5に示す。

【0092】

【表5】

	No.	製造条件		熱起電力 ( $\mu\text{V/K}$ )	比抵抗 ( $\times 10^{-6}\Omega\text{m}$ )	熱伝導率 (W/mK)	性能指数 ( $\times 10^{-3}1/\text{K}$ )
		ノズル口径 (mm)	溶湯射出圧力 ( $\text{kgf/mm}^2$ )				
実 施 例	35	0.1	0.5	-201	0.91	1.03	4.29
	36	0.1	5	-212	1.07	0.98	4.29
	37	0.1	7	-208	1.02	0.98	4.33
	38	0.3	1	-198	0.9	1.02	4.27
	39	0.3	3	-197	0.87	1.03	4.33
	40	1	0.5	-208	1.02	0.99	4.28
	41	5	6	-201	0.93	1.01	4.3
	42	7	5	-202	0.96	0.99	4.29
	43	10	0.1	-195	0.96	1.02	4.33
	44	2	0.1	-198	0.9	1.01	4.31
比 較 例	45	3	2.5	-195	0.84	1.08	4.27
	76	0.1	7.1	-201	1.02	1.01	3.92
	77	1	0.4	-203	1.06	0.99	3.93
	78	5	0.3	-198	0.93	1.08	3.90
	79	5	6.1	-206	1.09	0.99	3.93
	80	10.1	4	-212	1.16	0.98	3.95
	81	0.05	7	—	—	—	—

【0093】上記表5に示すように、本発明の請求項6の範囲に入る実施例No.35乃至45は比抵抗値が低い  
ため、性能指数が $4.27 \times 10^{-3} 1/\text{K}$ を超える高い  
値となった。

【0094】一方、比較例No.76乃至81は良好な性能  
指数を得ることができなかった。

【0095】比較例No.76は溶湯射出圧力及び溶湯射  
出圧力の値が $(-2\phi+69.5)/9.9$ の値より大  
きいため、射出される溶湯の熱容量が大きすぎて急冷す  
ることができず、低抵抗方位に配向の揃った箔を形成す  
ることができない。このため、性能定数が低くなった  
た。

【0096】比較例No.77はノズル口径の値が $(-0.4\phi+4.99)/9.9$ の値よりも小さいため、  
溶湯の粘性及び溶湯とノズルとの間の摩擦力のため、射  
出することができない。このため、性能指数が低くなっ  
た。

【0097】比較例No.78はノズル口径の値が $(-$

$0.4\phi+4.99)/9.9$ の値よりも小さいため、  
溶湯の粘性及び溶湯とノズルとの間の摩擦力のため、射  
出することができない。このため、性能指数が低くなっ  
た。

【0098】比較例No.79は溶湯射出圧力の値が $(-2\phi+69.5)/9.9$ の値より大きい  
ため、射出される溶湯の熱容量が大きすぎて急冷すること  
ができず、低抵抗方位に配向の揃った箔を形成することが  
できない。このため、性能定数が低くなった。

【0099】比較例No.80はノズル口径が本発明の範  
囲を超えているため、射出される溶湯の熱容量が大き  
すぎて急冷することができず、低抵抗方位に配向の揃  
った箔を形成することができない。このため、性能定  
数が低くなった。

【0100】比較例No.81はノズル口径が本発明の範  
囲未満であるため、口径が狭すぎて溶湯を射出する  
ことができなかった。

【0101】

【発明の効果】以上詳述したように本発明においては、溶湯射出の溶湯射出温度をTLとし、冷却ロールの回転速度をRとすると、TLは600乃至1100℃であり、Rは2乃至80m/秒であり、TLは $(20R + 46760) / 78$ 乃至 $(100R + 77800) / 78$ である条件で急冷箔を製造することにより、低抵抗に配向された結晶を有する急冷箔を製造することができる。このため、性能指数が高い熱電材料を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例に係る熱電材料の製造装置を示す模式図である。

【図2】 縦軸に溶湯射出温度、横軸に冷却ロールの回転速度をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。

【図3】 縦軸に冷却ロールの表面温度、横軸に溶湯射

出温度をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。

【図4】 縦軸に冷却ロールの回転速度、横軸に溶湯射出ノズルと冷却ロールとの間隔をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。

【図5】 縦軸に冷却ロールの回転速度、横軸に溶湯射出圧力をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。

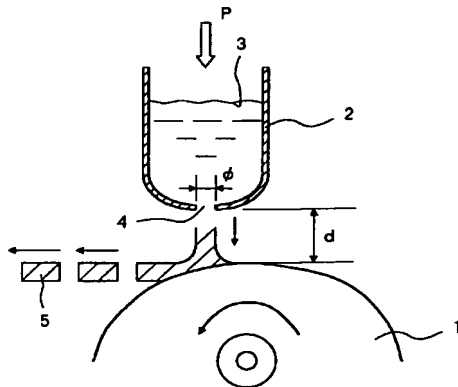
【図6】 縦軸に溶湯射出圧力、横軸にノズルの口径をとり、急冷箔の製造条件を示すグラフ図である。

【図7】 (a)乃至(d)は従来の熱電材料の製造方法を示す模式図である。

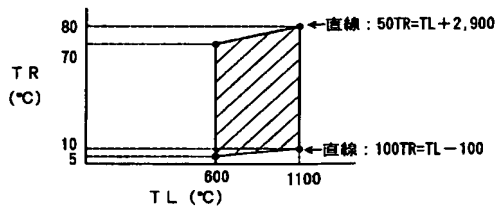
【符号の説明】

1；冷却ロール、 2；ノズル、 3；溶湯、 4；開口部、 5；急冷箔、 100；石英管、 101；原料、 102；管状炉、 103；凝固材

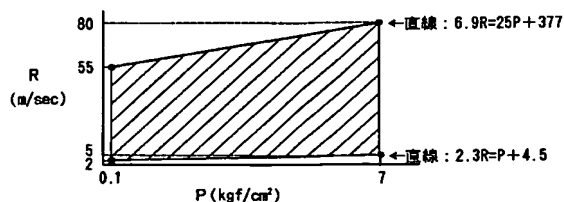
【図1】



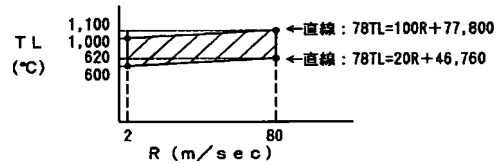
【図3】



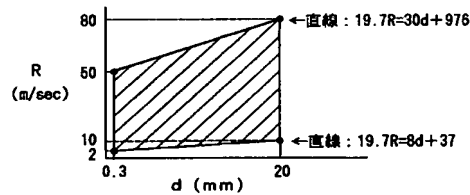
【図5】



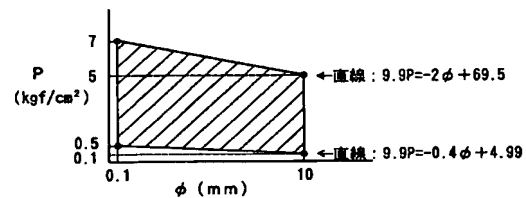
【図2】



【図4】



【図6】



【図7】

